

公告本

申請日期	87.02.07
案 號	87101633
類 別	07 (化學), 07D, 23/02

A4
C4

438745

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	含6-胺己腈及亞胺之混合物中6-胺己腈之去除
	英 文	REMOVAL OF 6-AMINOCAPRONITRILE FROM MIXTURES COMPRISING 6-AMINOCAPRONITRILE AND AN IMINE
二、發明 人	姓 名	1. 赫曼 路肯 2. 歐溫 雷芬格
	國 籍	均德國
	住、居所	1. 德國來恩河勞域沙芬市布魯賽爾街34號 2. 德國瑪特史泰德市羅森街10號
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國來恩河勞域沙芬市
	代 表 人 姓 名	安德瑞斯·拜伯拜奇 維拉·史塔克

裝
訂
線

438745

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
德國 1997年2月7日 19704613.4 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

說明

本發明係關於一種自包含 6-胺基己腈與亞胺(II)之混合物(I)中蒸餾去除 6-胺基己腈之方法。

在以金屬譬如鎳、鈷、鐵、銻或鈦為基礎之觸媒存在下，使己二腈部份氫化成 6-胺基己腈，係為一般已知的，例如得知自 EP-A-161 419、EP-A-77 911、US-A-4,389,348、US-A-4,601,859、WO 93/1207、DE-A 42 35 466、DE-A 19 500 222 及德國申請案 19 548 289.1。

副產物包括亞胺類，尤其是下式四氫一氮七圓烯



6-胺基己腈主要係使用於纖維製造上，其係經由己內醯胺作為中間物，或藉直接聚合成為尼龍-6。對此而言，6-胺基己腈必須極純，關於此點，已知四氫一氮七圓烯之去除係出現問題。

US-A-5,162,567 揭示使包含 6-胺基己腈和四氫一氮七圓烯之混合物，與一種有機羰基化合物，例如與酮或醛，在高溫下反應，然後自混合物中去除 6-胺基己腈。US-A-5,153,351 揭示使包含 6-胺基己腈和四氫一氮七圓烯之混合物，與一種有機活性 -CH 亞甲基化合物，例如丙二腈、環戊二烯、硝基甲烷或硝基乙烷反應，然後自混合物中去除 6-胺基己腈。

此等方法之缺點為添加另一種有機化合物至混合物中，使其更難以製備純 6-胺基己腈。

五、發明說明(2)

在US-A-5,133,838中，係使包含6-胺基己腈和四氫一氮七園烯之混合物，與一種無機氮化物，譬如硼氮化鋰反應。不利的是，在此方法中，此氮化物必須以化學計量上所需要量之倍數過量使用。此外，必須小心以在後續蒸餾中不要使6-胺基己腈氮化。

EP-A-497 333描述一種方法，藉其使包含6-胺基己腈和四氫一氮七園烯之混合物，與鹼性化合物反應。不利的是，此鹼性化合物必須以超過化學計量上所需要之量使用，且6-胺基己腈必須在極大減壓下自所形成之反應混合物中蒸餾出。

EP-A-628 025揭示在蒸餾之前，將包含6-胺基己腈與四氫一氮七園烯之混合物加熱至235°C，以使四氫一氮七園烯可被轉化成可藉蒸餾以自6-胺基己腈中去除之化合物。

本發明之一項目的，係為提供一種技術上簡易且經濟之方法，藉由克服前述缺點，以自基本上包含6-胺基己腈與四氫一氮七園烯之混合物中去除6-胺基己腈。

吾人已發現此項目的可藉由一種自包含6-胺基己腈與亞胺(II)之混合物(I)中蒸餾去除6-胺基己腈之方法而達成，其包括在蒸餾塔中進行此蒸餾，於蒸餾塔之至少一個階層上，對蒸餾混合物使用之平均滯留時間為至少5分鐘。

混合物(I)可以習用方式，經由己二腈之部份氮化獲得，例如根據EP-A-161419、EP-A-77 911、US-A-4,389,348、US-A-4,601,859、WO 93/1207、DE-A 42 35 466、DE-A 19 500 222及德國申請案19 548 289.1中所述之方法，其通常係在含鎳、鈷、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

鐵、銻或鈦之觸媒存在下進行此氫化作用。此等觸媒可以經擔體化或未經擔體化之觸媒使用。觸媒擔體包括例如氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、氧化鎂、活性碳及尖晶石。未經擔體化觸媒之實例為阮尼鎳與阮尼鈷。

此氫化作用係獲得一種混合物，包含6-胺基己腈、六亞甲基二胺、一種亞胺(II)，具有或未具有己二腈。

自此混合物可獲得一種混合物(I)，其基本上包含6-胺基己腈與一種亞胺(II)，例如藉蒸餾。

亞胺(II)係適當地選自芳族，較佳為脂族，譬如非環狀或尤其是環狀亞胺，以及其混合物，特佳為四氫一氮七圓烯。

適當蒸餾裝置為任何習用蒸餾塔，例如在Kirk-Othmer化學技術百科全書，第三版，第7卷，John Wiley & Sons, New York, 1979, 第870-881頁中所述者，譬如篩板塔、泡罩塔或充填經排列或堆積填充物之塔。

優先使用之蒸餾裝置，係具有從底部至頂部之壓降在1至1000毫巴之範圍內，較佳為在3至300毫巴之範圍內，其壓力於底部應有利地在10至1000毫巴之範圍內，而於頂部應在30至300毫巴之範圍內。

此蒸餾可在多個塔中進行，譬如2或3個塔，但較佳係在單一塔中進行。

根據本發明，在蒸餾塔之至少一個，較佳為1至15個，特佳為1至7個，尤其是1、2或3個階層上，此蒸餾混合物具有平均滯留時間為至少5分鐘，較佳為至少15分鐘，尤

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

其是至少45分鐘。

較佳係在至少一個階層上，自蒸餾塔取出蒸餾混合物，使其通過延遲容器，並使其返回蒸餾塔。返回可發生在取出階層上或在高於或低於該取出階層之階層上。

對蒸餾塔回流有利的是，在將其返回蒸餾塔之前，首先通過延遲容器。

蒸餾液體自塔取出，通過延遲容器，返回蒸餾塔及視情況進行之液體在延遲容器中再循環，全部均可使用習用裝置達成，譬如泵，在此種情況中，返回可發生在蒸餾塔之取出階層，特別是在層板塔之情況中，或發生在高於(尤其是在經排列填充塔之情況中)或低於取出階層之階層上。

混合物(I)之蒸餾，可有利地於二氧化碳存在下進行。

可在蒸餾之前或較佳係在蒸餾期間，將二氧化碳以一種會在蒸餾條件下釋出二氧化碳之化合物形式，譬如碳酸銨、胺基甲酸銨或尿素或其混合物，加入蒸餾混合物中，於此種情況中，可將此等化合物以純式或在液體稀釋劑中添加，作為混合物(I)之一或多種成份，或呈固體、液體或較佳為氣態二氧化碳之形式，例如呈包含二氧化碳之氣體形式，尤其是呈純氣態二氧化碳之形式，其僅包含一般雜質。

此蒸餾混合物之二氧化碳含量，應為亞胺(II)之每莫耳亞胺官能基，在0.1至100莫耳範圍內之二氧化碳。

混合物(I)之蒸餾，可有利地藉由添加化合物(III)而達成，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

其在蒸餾條件下對6-胺基己腈為惰性，且其沸點在蒸餾條件下係高於6-胺基己腈之沸點。

適當化合物(III)包括芳族烴類，脂族烴類，譬如環狀與非環狀脂族烴類，及脂族芳族烴類。此等化合物可帶有取代基，譬如羥基、酮基、酯基、烷基、芳基、環烷基、芳烷基，較佳為硝基或胺基，或多個相同或不同之此種基團。

該化合物(III)可包含一種化合物，或此種化合物之混合物。

可有利地使用化合物(III)，當藉由氫化作用時，例如使用包含分子氫之氣體，於觸媒存在下時，其係容易地轉化成六亞甲基二胺，較佳為6-胺基己腈。

在此反應中所獲得之產物，可有利地重新使用於本發明之方法中。

在胺(I)與化合物(IV)間之沸點差，於蒸餾條件下應為在1至200°C之範圍內，較佳係在5至100°C之範圍內。

使用己二腈或基本上包含己二腈之混合物，係為特別有利的。

可在蒸餾之前或期間，將化合物(III)加入混合物(I)中。

在蒸餾之前添加化合物(III)至混合物(I)中，可以習用方式，在習用混合裝置中達成。

在蒸餾期間添加化合物(III)至混合物(I)中，可經由將化合物(III)餵入蒸餾裝置中而達成，其較佳係在底部區域中。

本發明之方法係獲得6-胺基己腈作為塔頂餾出物。若混

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

合物(I)包含己二腈，則可將其去除，尤其是經由側流取出，並可有利地使其返回前述完全或較佳為部份氫化作用中。

實例

在實例中，所有百分比均為重量比，除非另有述及。

比較實例

將275克/小時一種包含0.061%四氫一氮七園烯、0.27%六亞甲基二胺及48%6-胺基己腈(餘額為己二腈)之混合物，連續餵入一個相當於32個理論板數而具有低壓降織造填充物之塔中。

在塔頂處，設定14毫巴之壓力，取出恒定125克/小時之餾出物，及施加87克/小時之回流。

於16小時期間內，在穩定狀態條件下收集塔頂流出物，其包含0.6%六亞甲基二胺與0.13%四氫一氮七園烯，以及6-胺基己腈。

發明實例1

重複比較實例，惟在返回塔中之前，使回流物通過以恒溫方式控制在100°C下之延遲容器。在容器中之滯留時間為30分鐘。

於17小時期間內，在穩定狀態條件下收集塔頂流出物，其包含0.6%六亞甲基二胺與0.12%四氫一氮七園烯，以及6-胺基己腈。

發明實例2

重複比較實例，惟將頂部3個理論層板(織造填充物)換

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

成具有液體滯留為45毫升/層板之泡罩層板，而造成在此等層板上之總滯留時間為30分鐘。

於17小時期間內，在穩定狀態條件下收集塔頂流出物，其包含0.6%六亞甲基二胺與0.11%四氫一氮七園烯，以及6-胺基己腈。

發明實例3

重複比較實例，惟將頂部6個理論層板(織造填充物)換成具有液體滯留為45毫升/層板之泡罩層板，而造成在此等層板上之總滯留時間為30分鐘。

於16小時期間內，在穩定狀態條件下收集塔頂流出物，其包含0.6%六亞甲基二胺與0.062%四氫一氮七園烯，以及6-胺基己腈。

發明實例4

重複比較實例，惟將頂部10個理論層板(織造填充物)換成具有液體滯留為45毫升/層板之泡罩層板，而造成在此等層板上之總滯留時間為30分鐘。

於16小時期間內，在穩定狀態條件下收集塔頂流出物，其包含0.6%六亞甲基二胺與0.013%四氫一氮七園烯，以及6-胺基己腈。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 含6-胺己腈及亞胺之混合物中6-胺己腈之去除)

一種自包含6-胺基己腈與亞胺(II)之混合物(I)中蒸餾去除6-胺基己腈之方法，其包括在蒸餾塔中進行此蒸餾，於蒸餾塔之至少一個階層上，對蒸餾混合物使用之平均滯留時間為至少5分鐘。

英文發明摘要 (發明之名稱： REMOVAL OF 6-AMINOCAPRONITRILE FROM)
MIXTURES COMPRISING 6-AMINO-
CAPRONITRILE AND AN IMINE

A process for distillative removal of 6-aminocapronitrile from mixtures (I) comprising 6-aminocapronitrile and an imine (II) comprises performing the distillation in a distillation column using an average mean residence time for the distillation mixture of at least 5 minutes on at least one level of the distillation column.

六、申請專利範圍

1. 一種自包含6-胺基己腈與亞胺(II)之混合物(I)中蒸餾去除6-胺基己腈之方法，其包括在蒸餾塔中進行此蒸餾，於蒸餾塔之至少一個階層上，對蒸餾混合物使用之平均滯留時間為至少5分鐘。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中係將蒸餾混合物在至少一個階層上自塔中取出，通過延遲容器，然後返回塔中。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中塔回流物係在返回蒸餾塔之前，先通過延遲容器。
4. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中係使用環狀亞胺作為亞胺(II)。
5. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中係使用四氫一氮七園烯作為亞胺(II)。
6. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中蒸餾係在10至1000毫巴範圍內進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線